

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

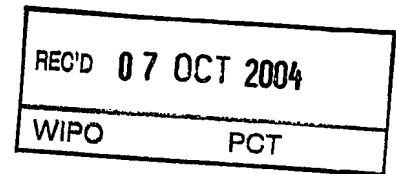
16.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 9 6 8 3 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 2 9 6 8 3 7]



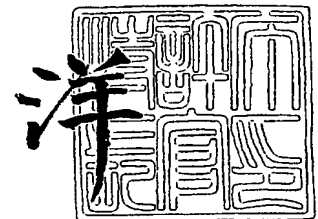
出 願 人 信越半導体株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 0200184
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C30B 15/00
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地 信越半導体
 株式会社 半導体白河研究所内
 【氏名】 布施川 泉
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地 信越半導体
 株式会社 半導体白河研究所内
 【氏名】 三田村 伸晃
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地 信越半導体
 株式会社 半導体白河研究所内
 【氏名】 柳町 隆弘
【特許出願人】
 【識別番号】 000190149
 【氏名又は名称】 信越半導体株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100102532
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 好宮 幹夫
 【電話番号】 03-3844-4501
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043247
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9703915

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

チョクラルスキー法により、単結晶引上げ装置のチャンバ内に不活性ガスを流下させるとともに、原料融液から引上げた単結晶を整流筒で取り囲んで単結晶を製造する方法において、単結晶の径方向にリング状に発生する O S F 領域の外側の N 領域の単結晶を引上げる際、引上げる単結晶の直径を D (mm) としたとき、該単結晶と前記整流筒との間の不活性ガスの流量を $0.6D$ (L/min) 以上とし、かつ前記チャンバ内の圧力を $0.6D$ (hPa) 以下とする条件で前記 N 領域の単結晶を引上げることを特徴とする単結晶の製造方法。

【請求項 2】

前記引上げる単結晶をシリコン単結晶とすることを特徴とする請求項 1 に記載の単結晶の製造方法。

【請求項 3】

前記引上げる単結晶の直径が 200 mm 以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の単結晶の製造方法。

【請求項 4】

前記整流筒として、少なくとも表面の Fe 濃度が 0.05 ppm 以下のものを用いて前記 N 領域の単結晶を引上げることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の単結晶の製造方法。

【請求項 5】

前記請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された単結晶。

【請求項 6】

チョクラルスキー法により製造された直径が 200 mm 以上のシリコン単結晶ウエーハであって、単結晶の径方向にリング状に発生する O S F 領域の外側の N 領域のものであり、且つ該ウエーハの外周部を含む径方向全面の Fe 濃度が $1 \times 10^{10}\text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【書類名】明細書

【発明の名称】単結晶の製造方法及びシリコン単結晶ウエーハ

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子の製造に用いられる単結晶の製造方法に関し、特に、チョクラルスキー法（CZ法）により、グロウンイン（grown-in）欠陥密度が小さく、かつ、外周部におけるFe等の重金属不純物濃度が低減された極めて高品質のシリコン単結晶を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路素子の高集積化とそれに伴う微細化の進展は目覚ましく、素子製造の歩留まりを向上するため、基板として用いられるウエーハの大型化と高品質化への強い要求がある。基板酸素濃度や重金属不純物などの結晶品質に関連した項目は、半導体集積回路素子の特性に影響を与え（非特許文献1参照）、特にFe等の重金属汚染によりMOSのゲート酸化膜耐圧が劣化することなどが報告されている。また、シリコン単結晶に重金属汚染があった場合には、少数キャリアのライフタイムに大きな影響を与え、半導体集積回路素子の特性に問題が生じる可能性がある。

【0003】

また、特に近年の素子製造における歩留り向上の重要な要素として、ウエーハの外周部における素子の収率向上が課題となっており、そのためウエーハの外周部においてもFeなどの重金属汚染を低減させることが重要となっている。単結晶の重金属汚染の原因としては、融液中に混入した不純物があるが、最近、整流筒などから放出されたFe（鉄）が引上げ中の単結晶に付着することが分かった。

【0004】

CZ法において特に200mm以上の大直径のシリコン単結晶を育成する場合には、原料融液から引上げた単結晶を囲むように整流筒を配置した装置を使用することが多い。整流筒は、育成中にチャンバ内に供給された不活性ガスを整流させ、融液から蒸発するシリコン酸化物を炉外へ効率的に排出させるためにも重要である。一般的な整流筒としては黒鉛部材等の炭素材が用いられ、結晶から10mm～200mmの範囲の距離、さらには10～100mmの距離で結晶に近接するように配置される。また、整流筒の材料としては、タングステン、モリブデン等の高融点金属を用いることもある。さらに、適当な冷媒を用いる場合には、ステンレスや銅を整流筒の材料として用いることもできる。

【0005】

しかし、整流筒からFeなどの重金属成分が放出されると、育成中の結晶表面に付着し、その後の成長に伴い結晶育成中の超高温から室温まで冷却される過程において、結晶周辺から結晶中心に向かってFeが拡散するが、特に結晶周辺部に金属汚染を引き起こす場合がある。

このような整流筒に起因する重金属汚染の対策として、整流筒の表面を、Fe濃度を極めて低く抑えた熱分解炭素の高純度被膜等でコートすることが提案されている（特許文献1参照）。このように整流筒の表面をコートすることで、整流筒からのFe成分の放出が抑制され、育成された単結晶の外周部のFe濃度を低く抑えることができる。

【0006】

一方、近年の素子の高集積化に伴い、ウエーハ中のFPD、LSTD、COP等のgrown-in欠陥の低減も求められている。grown-in欠陥とは、CZ法によりシリコン単結晶を育成する際、育成時に結晶中に取り込まれる単結晶成長起因の欠陥である。

ここで、CZ法によりシリコン単結晶を育成する際の引き上げ速度と、育成されるシリコン単結晶の欠陥との関係について説明する。CZ引上げ機で結晶軸方向に成長速度Vを高速から低速に変化させた場合、単結晶の軸方向の断面は、図8に示したような欠陥分布図として得られることが知られている。

【0007】

図8においてV領域とは、空孔 (Vacancy)、つまりシリコン原子の不足から発生する凹部、穴のようなものが多い領域であり、I領域とは、余分なシリコン原子である格子間シリコン (Interstitial-Si) が存在することにより発生する転位や余分なシリコン原子の塊が多い領域のことである。そして、V領域とI領域の間には、原子の不足や余分が無い、あるいは少ないニュートラル (Neutral) 領域 (N領域) が存在し、また、V領域の境界近辺にはOSF (酸化誘起積層欠陥、Oxidation Induced Stacking Fault) と呼ばれる欠陥が、結晶成長軸に対する垂直方向の断面 (ウエーハ面内) で見た時に、リング状に分布する (OSFリング)。

【0008】

成長速度が比較的高速の場合には、空孔型の点欠陥が集合したボイド起因とされているFPD、LSTD、COP等のグローニン欠陥が結晶径方向全域に高密度に存在し、これらの欠陥が存在する領域はV領域となる。そして、成長速度の低下に伴いOSFリングが結晶の周辺から発生し、このリングの外側 (低速側) にN領域が発生し、さらに、成長速度を低速にすると、OSFリングがウエーハの中心に収縮して消滅し、全面がN領域となる。さらに低速にすると、格子間シリコンが集合した転位ループ起因と考えられているL/D (Large Dislocation: 格子間転位ループの略号、LSEPD、LFPD等) の欠陥 (巨大転位クラスタ) が低密度に存在し、これらの欠陥が存在する領域はI領域 (L/D領域ということがある) となる。

【0009】

V領域とI領域の中間でOSF領域の外側のN領域は、空孔起因のFPD、LSTD、COPも、格子間シリコン起因のLSEPD、LFPDも存在しない低欠陥の領域となる。最近では、N領域をさらに分類すると、図8に示されているように、OSFリングの外側に隣接するN_v領域 (空孔の多い領域) とI領域に隣接するN_i領域 (格子間シリコンが多い領域) とがあり、N_v領域では、熱酸化処理した際に酸素析出量が多く、N_i領域では酸素析出が殆ど無いこともわかっている。

【0010】

近年、CZ法においては、結晶の成長速度を小さくするか、CZ引上げ装置の炉内構造を徐冷とすることにより結晶全体が低欠陥のシリコン結晶を製造することができるようになってきている。

例えば結晶成長中の熱履歴を制御することにより点欠陥を低減させる方法が提案されている (特許文献2及び特許文献3参照)。また、引上げ速度 (V) と結晶固液界面軸方向温度勾配 (G) の比であるV/Gを制御することでN領域が横全面 (ウエーハ全面) に広がった結晶も製造できるようになっている (特許文献4及び特許文献5参照)。

【0011】

上記のようにして低欠陥の結晶を育成する場合、素子製造の歩留まり向上のため、Fe等の重金属汚染を低減することも重要である。

ところが、低欠陥のシリコン単結晶を製造する際、例えば前記したようなFe濃度を極めて低くした被膜をコートした整流筒を用いても、特に結晶の外周部におけるFe濃度を十分低く抑えることができず、近年要求されているような 1×10^{10} atoms/cm³以下とすることは困難であった。そのため、その後の半導体素子の製造において歩留りが低下するという問題があった。

【0012】

また、低欠陥であって、Fe汚染を抑えたシリコン単結晶を製造する方法として、原料をフッ酸等で洗浄し、溶融した原料から一定の割合 (固化率) で単結晶棒を引上げ、さらにこれを塊状又は粒状とした後、再度、洗浄、溶融を行い、その後V/Gを制御して、シリコン単結晶の育成を行う方法が提案されている (特許文献6参照)。このような方法によれば、グローニン欠陥が存在せず、かつ、Fe濃度が 2×10^9 atoms/cm³以下に低減されたシリコン単結晶を育成することができるとされている。

しかし、このように原料の洗浄、溶融、引上げを繰り返してFe濃度を低減したシリコン単結晶を育成する方法では、2度以上引上げを行うので、著しいコストアップになるし、この方法でも、育成中に整流筒に起因するFe汚染は避けることができないという問題がある。

【0013】

【特許文献1】国際公開第01/81661号公報

【特許文献2】特開平9-202684号公報

【特許文献3】特開平7-41383号公報

【特許文献4】特開平8-330316号公報

【特許文献5】特開平11-147786号公報

【特許文献6】特開2000-327485号公報

【非特許文献1】ウルトラクリーンテクノロジー、Vol. 5 NO5/6 「シリコンウェーハの重金属汚染と酸化膜欠陥」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は上記のような問題に鑑みてなされたものであり、CZ法により整流筒を備えた装置により単結晶を製造する場合に、低欠陥であって、かつ、外周部においてもFe濃度を $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に抑えることができる単結晶の製造方法を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明によれば、チョクラルスキー法により、単結晶引上げ装置のチャンバ内に不活性ガスを流下させるとともに、原料融液から引上げた単結晶を整流筒で取り囲んで単結晶を製造する方法において、単結晶の径方向にリング状に発生するOSF領域の外側のN領域の単結晶を引上げる際、引上げる単結晶の直径をD(mm)としたとき、該単結晶と前記整流筒との間の不活性ガスの流量を $0.6D \text{ (L/min)}$ 以上とし、かつ前記チャンバ内の圧力を $0.6D \text{ (hPa)}$ 以下とする条件で前記N領域の単結晶を引上げることを特徴とする単結晶の製造方法が提供される(請求項1)。

【0016】

このように引上げた単結晶と整流筒との間の不活性ガスの流量を $0.6D \text{ (L/min)}$ 以上とし、かつ、チャンバ内の圧力を $0.6D \text{ (hPa)}$ 以下とする条件でN領域の単結晶を引上げれば、整流筒から放出されたFe等の金属成分は不活性ガスとともにチャンバ外への排出が促され、結晶表面への付着を著しく低減することができる。従って、このような方法によれば、低欠陥である上、外周部においても近年要求されている $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下のFe濃度に抑えられた高品質の単結晶を製造することができる。

【0017】

なお、本発明でいう整流筒とは、不活性ガスを整流するためのものに限らず、例えば、炉内の温度分布を制御するために設けられた断熱部材、遮熱スクリーン、冷却筒等、引き上げた単結晶を融液面上で囲むように配置されているあらゆる部材の総称として用いられる。

【0018】

また、本発明では、引上げる単結晶をシリコン単結晶とすることが好ましい(請求項2)。

シリコン単結晶は需要が高く、整流筒を用いた育成が多く行われるため、本発明が特に有効となる。

【0019】

また、引上げる単結晶の直径は200mm以上とすることができる(請求項3)。

シリコン単結晶では直径200mm以上、特に300mmのものも製造されており、こ

のような大直径の単結晶を育成する場合でも、外周部において $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下のFe濃度に抑えることが必要であるが、大直径の単結晶を育成する場合、引上げ速度はより低速となるためFe汚染を受ける可能性が高くなる。そこで、本発明によりFe汚染を効果的に抑制して大直径の単結晶を育成することで、高品質の大口径単結晶を高い生産性で製造することができる。

【0020】

また、整流筒として、少なくとも表面のFe濃度が0.05ppm以下のものを用いて前記N領域の単結晶を引上げることが好ましい（請求項4）。

このようにFe濃度を極めて低減した整流筒を用いて本発明による単結晶の引上げを行えば、整流筒からのFeの放出をより少なくすることができ、極めて高品質の単結晶を得ることができる。

【0021】

さらに本発明によれば、前記方法により製造された単結晶が提供され（請求項5）、この単結晶から特に、チョクラルスキー法により製造された直径が200mm以上のシリコン単結晶ウエーハであって、単結晶の径方向にリング状に発生するOSF領域の外側のN領域のものであり、且つ該ウエーハの外周部を含む径方向全面のFe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハが提供される（請求項6）。

【0022】

本発明の方法により製造された単結晶であれば、低欠陥であって、外周部においてもFe濃度が低く抑えられた極めて高品質の単結晶となる。特に、上記のようなシリコン単結晶からウエーハを製造し、これを半導体素子の基板として用いれば、ウエーハの外周部における素子の収率を向上させることができる。

【発明の効果】

【0023】

本願発明によれば、N領域の低欠陥であり、かつ外周部においてもFe汚染が防止された単結晶を製造することができる。また、ライフタイムの面内分布についても均一性の高い単結晶が得られる。このような単結晶から得たウエーハを用いて半導体集積回路素子を作製すれば、歩留まりを向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明によるシリコン単結晶の製造方法に関し、添付の図面に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明者らは、CZ法により育成したシリコン単結晶のFe汚染について鋭意研究したところ、結晶成長速度が速ければ、Fe成分が結晶表面に付着する確率が低く、たとえ付着したとしても結晶内部に拡散する時間が短いためにFe汚染を抑制することができるが、結晶全体がN領域となる低欠陥結晶を製造する場合には、Fe濃度を低減した整流筒を使用しても、成長速度が遅く高温での熱履歴が長いため、特に200mm以上の大口径の単結晶を成長させる場合、成長速度がより低速となるため結晶表面に付着する確率が高く、さらに付着した微量のFeが結晶内部に拡散し、外周部にFe汚染を引き起こすことが分かった。

【0025】

そこで、本発明者らは、大口径の低欠陥単結晶を育成する場合でも、ガス流量を増大させることにより育成中の単結晶表面に付着するFeを低減させることができ、熱履歴の長い低欠陥シリコン単結晶においても結晶中心へのFeの拡散量が少なく、外周部におけるFe汚染を効果的に抑えることができると考えた。

そして、さらに詳細に分析したところ、引上げる単結晶の直径をD（mm）としたとき、単結晶と整流筒との間の不活性ガスの流量を $0.6D \text{ (L/min)}$ 以上とし、かつチャンバ内の圧力を $0.6D \text{ (hPa)}$ 以下とする条件でN領域の単結晶を引上げれば、低欠陥であって、外周部においてもFe濃度を $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に抑え

ることができることを見出し、本発明の完成に至った。

【0026】

図1は、本発明で好適に使用できる単結晶引上げ装置の一例の概略を示している。この単結晶引上げ装置11は、チャンバ1内にシリコン融液(湯)2を収容するルツボ(石英ルツボ5と黒鉛ルツボ6)を備え、ルツボ5, 6の周囲にはヒータ7が配置されており、さらに外側周囲には断熱材8が配置されている。また、装置11の上部には、育成中、Ar等の不活性ガスを導入するためのガス導入管9および流量調整バルブ18が設けられ、底部にはガス排気管10が設けられている。

【0027】

ルツボ5, 6の上方には、引上げられた単結晶3を取り囲む筒状の整流筒4が配置されており、その下端には環状の外側断熱部材14が設けられている。

なお、本発明で使用する整流筒4や外側断熱部材14に関しては、Feなどの重金属成分ができるだけ少ないものを使用することが好ましく、特に、少なくともそれらの表面のFe濃度が0.05ppm以下のものを用いることが好ましい。例えば、整流筒にFe濃度が0.05ppm以下である高純度の熱分解炭素の被膜を形成したものを好適に使用することができる。

【0028】

このような引上げ装置11を用いれば、結晶中心部分の温度勾配 G_c [$^{\circ}\text{C}/\text{cm}$]と結晶周辺部分の温度勾配 G_e との差が小さくなり、例えば結晶周辺の温度勾配の方が結晶中心より低くなるように炉内温度を制御することもできる。

なお、整流筒4の内側にも内側断熱材を設けたり、チャンバ1の外側に磁石を設置してシリコン融液2に水平方向あるいは垂直方向等の磁場を印加するMCZ法としても良い。

【0029】

単結晶を育成する際には、ホルダ12で種結晶13を保持し、ルツボ5, 6内にはシリコンの高純度多結晶原料を融点(約1420 $^{\circ}\text{C}$)以上に加熱して融解する。そして、ワイヤ15を巻き出すことにより融液2の表面略中心部に種結晶13の先端を接触又は浸漬させる。その後、ルツボ5, 6を回転させるとともに、ワイヤ15を回転させながらゆっくり巻き取る。これにより種結晶13に続いて単結晶の育成が開始され、以後、引上げ速度と温度を適切に調節することにより略円柱形状の単結晶棒3を引上げることができる。

なお、育成中はガス導入管9からAr等の不活性ガスが導入され、チャンバ1内を流下し、引上げた単結晶3と整流筒4との間を通過した後、排気管10を通じて真空ポンプ17によって排出される。この時、バルブ18を調整することによって導入ガス流量を調節し、バルブ16の開度を調整することによって炉内圧を調節することができる。

【0030】

そして、低欠陥、特に単結晶の径方向にリング状に発生するOSF領域の外側のN領域の単結晶を引上げるには、例えば、引上げ中のシリコン単結晶3の成長速度(引き上げ速度)を高速から低速に漸減させた場合に、リング状に発生するOSF領域が消滅する境界の成長速度と、さらに成長速度を漸減した場合に格子間転位ループが発生する境界の成長速度との間の成長速度に制御して単結晶を育成すれば良い。

【0031】

このように単結晶を育成すれば、OSF領域の外側のN領域の単結晶を引上げることができる。しかし、このように単結晶を育成する場合、引上げ速度が比較的遅く、高温での熱履歴が長くなる傾向がある。そのため、整流筒などから放出されたFe成分が育成中の単結晶表面に付着すると、結晶の内側に向けてFeが拡散し、単結晶外周部におけるFe汚染を起し易い。

【0032】

そこで、本発明では、引上げる単結晶の直径を D (mm)としたとき、単結晶と整流筒との間の不活性ガスの流量を $0.6D$ (L/min)以上とし、かつチャンバ内の圧力を $0.6D$ (hPa)以下とする条件で上記N領域の単結晶を引上げる。育成中、例えばArガスを上記のように結晶の直径に応じた流量で導入して流下させ、尚且つ結晶の直径に

応じた圧力に調整すれば、整流筒から Fe 等の金属成分が放出されても、Ar ガスとともに炉外への排出が促される。従って、引上げ中の単結晶表面への Fe 等の付着が大幅に低減され、たとえ高温での熱履歴が長くても、結晶内部への Fe の拡散を防ぐことができる。その結果、結晶外周部においても Fe 濃度が極めて低減されたシリコン単結晶を製造することができる。

【0033】

図2は、N領域のシリコン単結晶の育成における Ar ガスの流量と、育成した単結晶から製造したシリコンウエーハの外周部における Fe 濃度（検出値の平均値）の関係を示している。

本発明者らは、図1のような引上げ装置を用い、チャンバ内を流下させる Ar ガスの圧力を一定（150 hPa）とし、流量を種々変更して N領域のシリコン単結晶（直径300 mm）を育成した。育成した各単結晶から、スライス、面取り、ラッピング、鏡面研磨等の工程を経て、鏡面シリコンウエーハを製造した。そして、得られたシリコンウエーハの外周部（最外周から10 mm、10点）における Fe 濃度を測定した。

【0034】

図2に見られるように、Ar ガス流量が大きくなるにつれて Fe 濃度は減少する傾向があり、特に Ar ガス流量を $0.6D=180$ (L/min) 以上として育成を行うことで、Fe 濃度が 1×10^{10} atoms/cm³ 以下に抑えられることがわかる。

【0035】

さらに、図3は、N領域の単結晶（直径 $D=200$ mm）を育成した場合に Ar ガスの流量は 120 L/min ($0.6D$ に相当) で一定としたときのガス圧力の変化と結晶外周部における Fe 濃度との関係を示している。

図3に見られるように、チャンバ内の Ar ガス圧力が小さいほど Fe 濃度が低く、特に、チャンバ内の圧力を $0.6D=120$ (hPa) 以下にすると 1×10^{10} atoms/cm³ 以下の Fe 濃度が達成されることがわかる。

【0036】

このように本発明の方法により製造されたシリコン単結晶は、グロウンイン欠陥が存在しない、あるいは非常に低減された N領域の単結晶である上、単結晶の外周部を含む径方向全面の Fe 濃度が 1×10^{10} atoms/cm³ 以下に抑えられた高品質の単結晶とすることができる。従って、これを基板として半導体素子の作製を行えば、基板の外周部での収率も向上し、歩留り向上並びに製造コストの低減を達成することができる。

【0037】

なお、本発明において不活性ガス流量は多ければ多いほど、Fe 濃度を低減できるので望ましいが、余りに多いとガスが無駄であるし、成長単結晶に振動が生じたり、融液面が波立つ等好ましくないため、 $10D$ 程度以下とするのが良い。また、圧力についても低い方が Fe 濃度を低減できるので望ましいが、余りに低いと使用石英ルツボの劣化が激しくなるので、 0.01 hPa 以上、より好ましくは 0.1 hPa 以上とするのが良い。

【実施例】

【0038】

以下、本発明の実施例及び比較例について説明する。

（実施例1）

図1に示したような単結晶引き上げ装置において、 120 kg のポリシリコンを直径 56 cm の石英ルツボにチャージして熔融した後、 $\langle 001 \rangle$ 面を有する種結晶をシリコン融液に浸し、絞り工程を経て、比抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ となるようにポロンドープした直径 $D=200$ mm、N領域のシリコン単結晶を育成した。整流筒としては、黒鉛材からなる本体に、CVD法により Fe 濃度が 0.05 ppm 以下である高純度の熱分解炭素の被膜を形成したものを使用した。

【0039】

なお、成長速度は約 0.5 mm/min とし、育成中、チャンバ内には Ar ガスを、流量を 140 L/min ($0.7D$ に相当)、炉内圧力を 120 hPa ($0.6D$ に相当)

に調整して流下させた。

上記のように育成したシリコン単結晶から、円筒研磨、スライス、ラッピング、ポリッシングなど、通常のシリコンウェーハを工業的に製造するために必要な諸過程を経てシリコンウェーハを製造し、ウェーハ面内のFe分布を測定した。

【0040】

なお、ウェーハのFe濃度測定についてはSPV法 (Surface Photo-voltage Method) に行った。ボロンドープのシリコン単結晶中に固溶したFeは、室温ではドーパントであるボロンと結合してFeBの形で安定化している。FeBの結合エネルギーは0.68 eVで程度であり、200℃程度でほとんどが解離しFeiとなる。Feiは深い準位を形成するので、少数キャリアの再結合中心として働き、少数キャリアの拡散長を低下させる。すなわち、200℃程度の熱処理前に少数キャリアの拡散長の長かったものが、熱処理後にはFeiが再結合中心として働くために少数キャリアの拡散長が短くなり、その差を測定することによりFe濃度が測定できる。

【0041】

その結果、図4に示したようなFe濃度面内マップが得られた。ウェーハ全面においてFe濃度は $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下となり、特に外周部においてもFe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ を超えるFe汚染が無いことが確認された。

【0042】

(実施例2)

チャンバ内の圧力を80 hPa (0.4 Dに相当) とした以外は実施例1と同様にシリコン単結晶を育成し、得られたシリコン単結晶から製造したウェーハの外周部におけるFe分布を測定した。図5に示した測定結果が得られ、外周部においてもFe濃度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ を超えるFe汚染が無いことが確認された。

【0043】

(比較例1、2)

実施例1と同様の単結晶製造装置を用い、Arガス流量を80 L/min (0.4 Dに相当)、炉内の圧力を300 hPa (1.5 Dに相当) に調整し、成長速度を1.0 mm/minとして従来のgrown-in欠陥の多い(V領域)結晶(直径200 mm)を製造した(比較例1)。他の条件は実施例1と同様とした。

また、上記と同じArガス流量(80 L/min)及び圧力(300 hPa)の下、成長速度を0.5 mm/minとして低欠陥のシリコン単結晶を育成した(比較例2)。

上記のようにそれぞれ育成された単結晶からシリコンウェーハを製造し、ウェーハ面内Fe分布を測定した。

【0044】

比較例1のウェーハでは、図6に示されるように外周部にもFe汚染が無かったが、ウェーハ全面でgrown-in欠陥の多いものであった。なお、外周部にFe汚染が無かったのは、引上げ速度が速く、結晶表面へのFe付着が少なく、結晶内部への拡散が少なかったためと考えられる。

【0045】

一方、比較例2で得られたウェーハでは低欠陥であったが、図7に示したようにウェーハ外周部の10-30 mm付近ではFe濃度が $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ を超え、さらに $1 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^3$ を超える部分も見られ、Fe汚染が生じたことが確認された。これは、実施例1よりもArガス流量が小さく、育成中の結晶の表面にFeが多く付着し、一部は結晶内部に拡散したためと考えられる。

【0046】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は単なる例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0047】

例えば、使用する単結晶引き上げ装置は図1のものに限定されず、整流筒を有し、結晶全体をN領域として育成することができる引き上げ装置であれば全て使用することができる。また、不活性ガスもArに限定されず、ヘリウム、窒素等の他のガスを供給する場合にも適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】単結晶引き上げ装置の一例を示す概略図である。

【図2】Arガス流量とウエーハ外周部のFe汚染の関係を示すグラフである。

【図3】炉内圧力とウエーハ外周部のFe汚染の関係を示すグラフである。

【図4】実施例1で製造したシリコンウエーハのFe濃度面内マップである。

【図5】実施例2で製造したシリコンウエーハのFe濃度面内マップである。

【図6】比較例1で製造したシリコンウエーハのFe濃度面内マップである。

【図7】比較例2で製造したシリコンウエーハのFe濃度面内マップである。

【図8】CZ法により育成した単結晶の成長速度と欠陥分布との関係を示す図である。

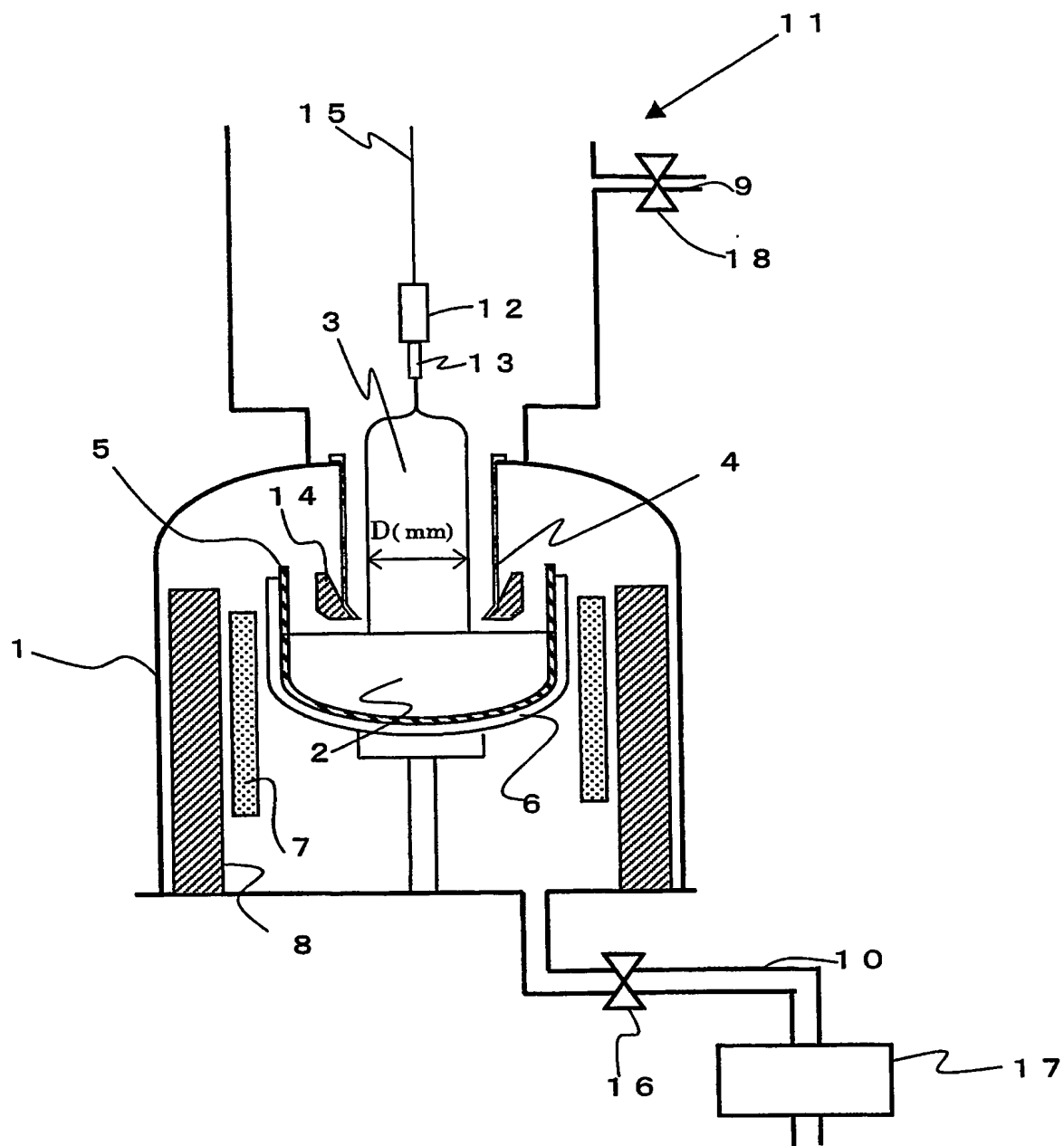
【符号の説明】

【0049】

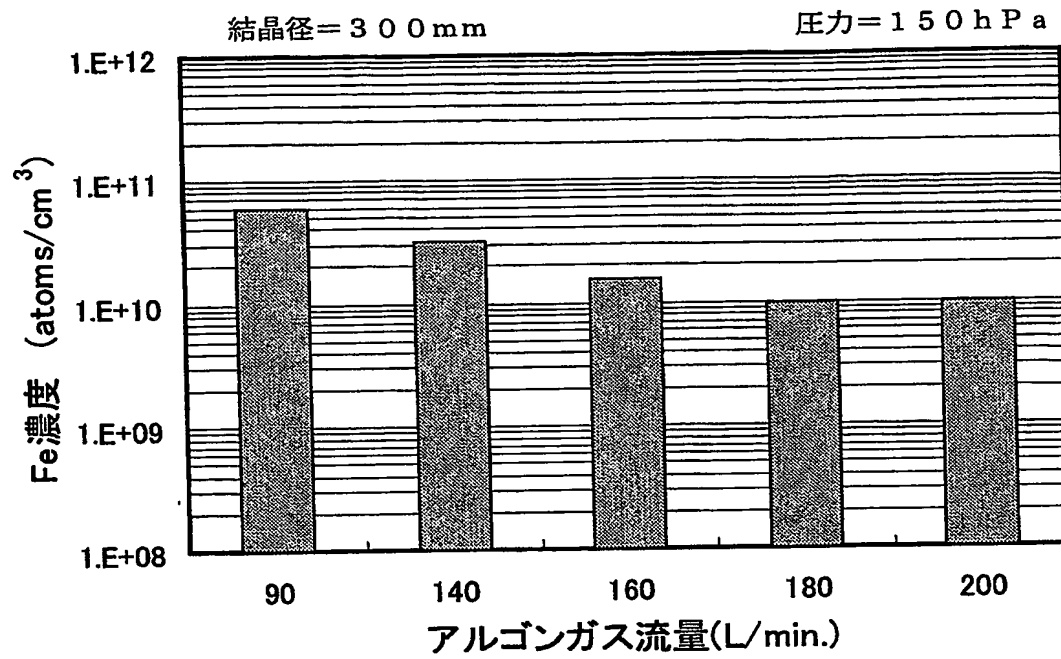
- 1…チャンバ、 2…シリコン融液、 3…成長単結晶、 4…整流筒、
5…石英ルツボ、 6…黒鉛ルツボ、 7…ヒーター、 8…断熱材、
9…不活性ガス導入管、 10…排気管、 11…単結晶引き上げ装置、
12…ホルダ、 13…種結晶、 14…外側断熱材、 15…ワイヤ、
16…バルブ、 17…真空ポンプ、 18…バルブ。

【書類名】 図面

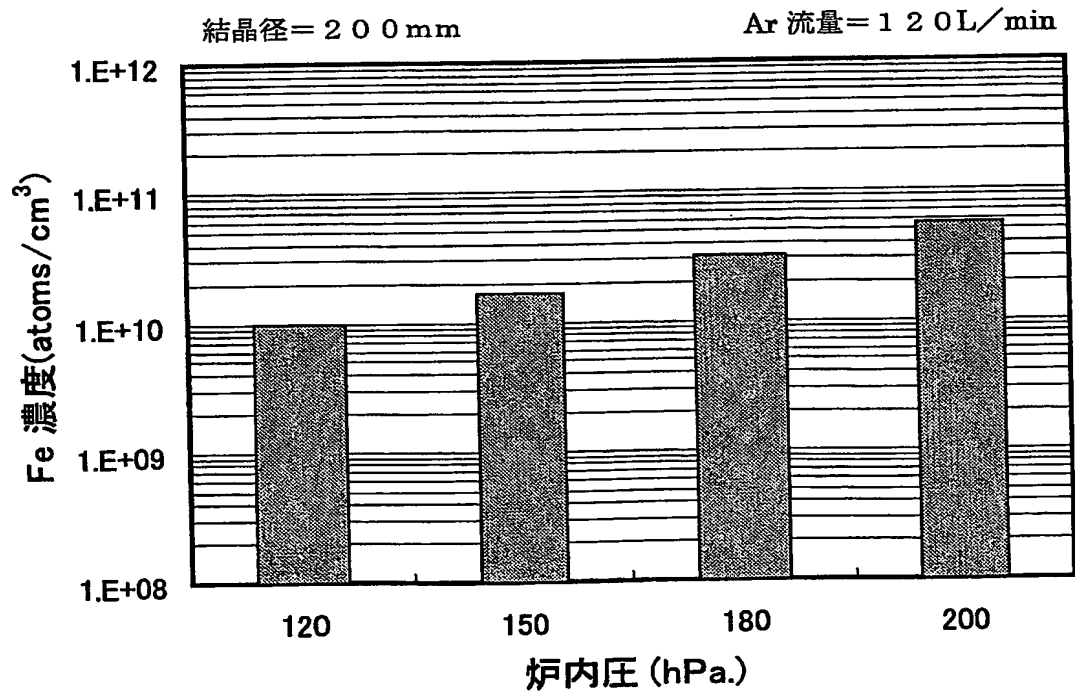
【図 1】



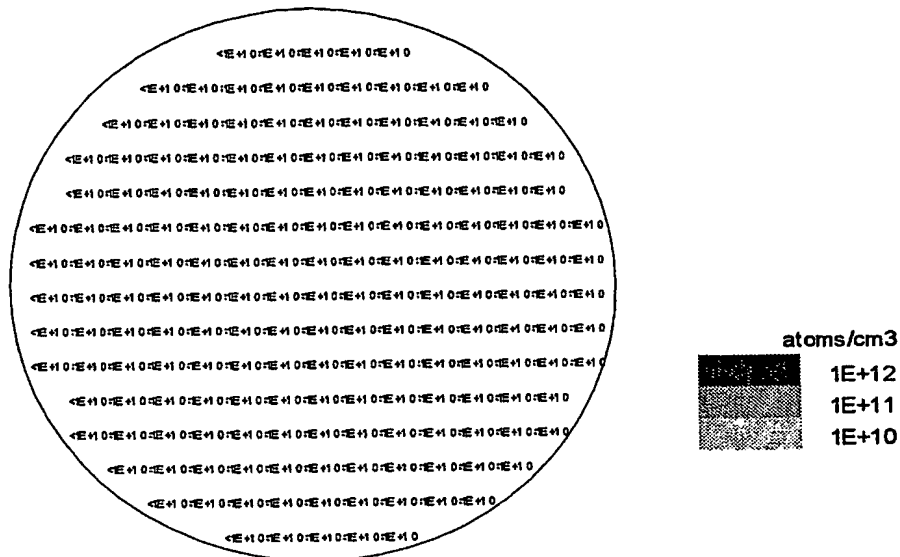
【図 2】



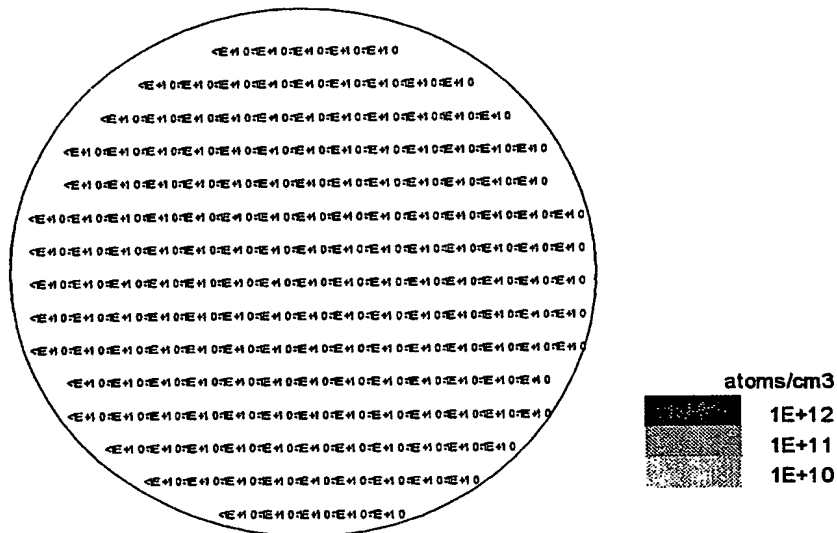
【図 3】



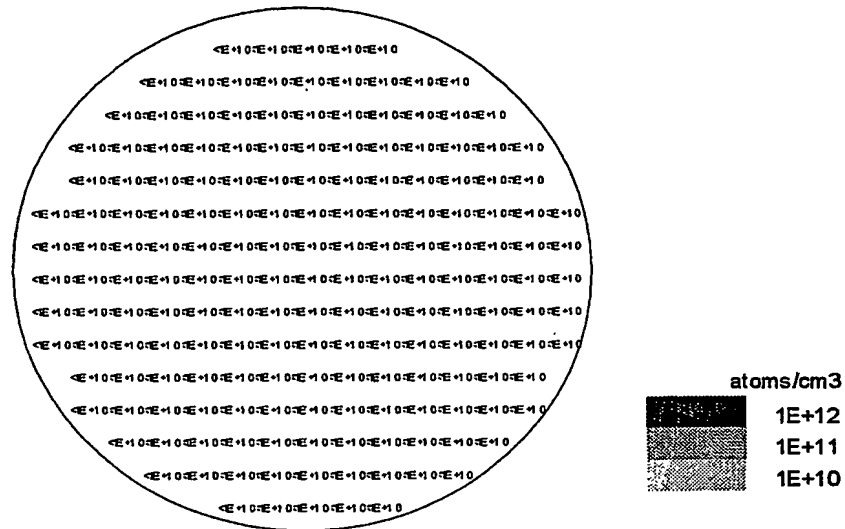
【図 4】



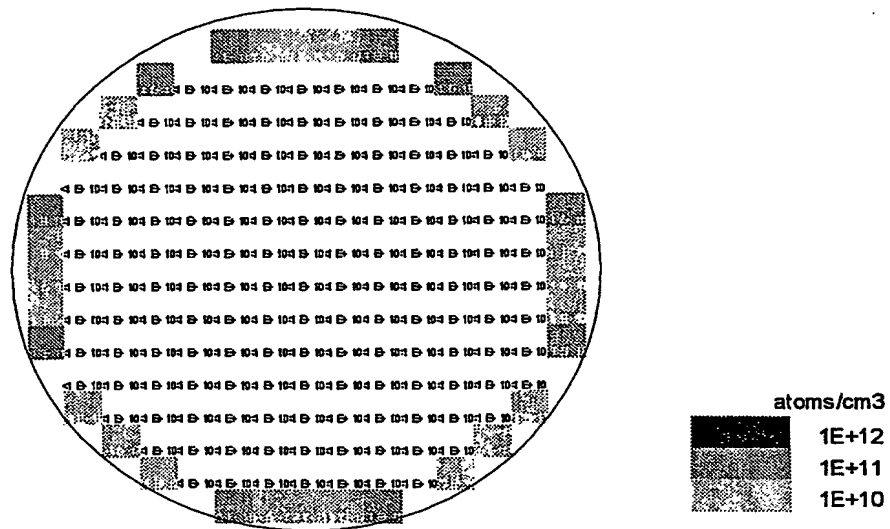
【図 5】



【図 6】



【図 7】



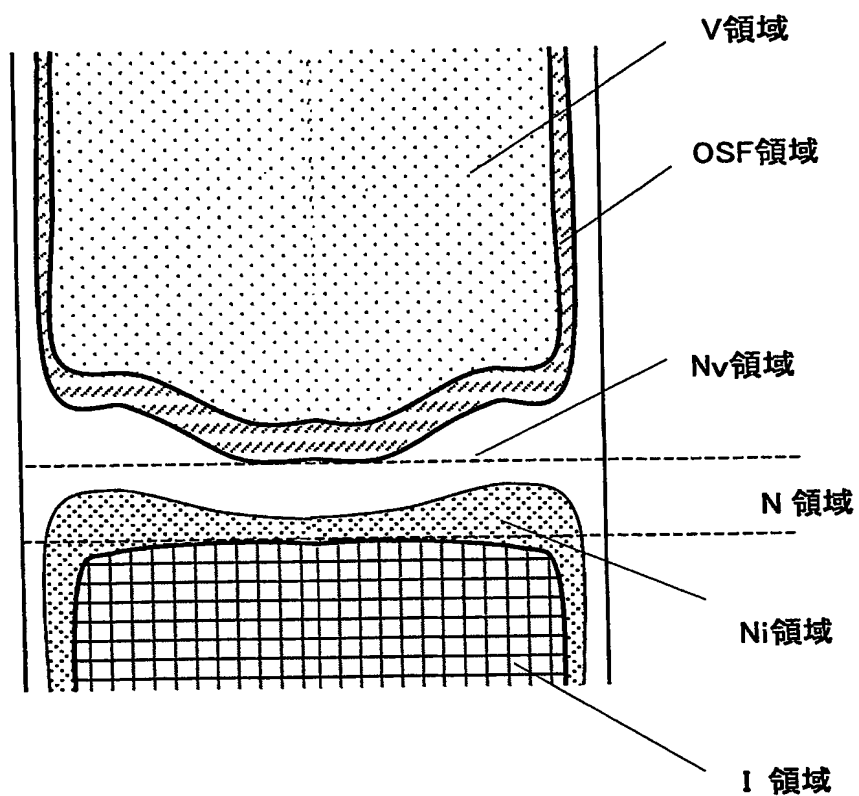
【図 8】

V
(mm/min)

高



低



【書類名】要約書

【要約】

【課題】CZ法により整流筒を備えた装置により単結晶を製造する場合に、低欠陥であつて、かつ、外周部においてもFe濃度を $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に抑えることができる単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】チョクラルスキー法により、単結晶引上げ装置11のチャンバ1内に不活性ガスを流下させるとともに、原料融液2から引上げた単結晶3を整流筒4で取り囲んで単結晶を製造する方法において、単結晶の径方向にリング状に発生するOSF領域の外側のN領域の単結晶を引上げる際、引上げる単結晶の直径をD(mm)としたとき、該単結晶と前記整流筒との間の不活性ガスの流量を $0.6D \text{ (L/min)}$ 以上とし、かつ前記チャンバ内の圧力を $0.6D \text{ (hPa)}$ 以下とする条件で前記N領域の単結晶を引上げることを特徴とする単結晶の製造方法。整流筒として、少なくとも表面のFe濃度が 0.05 ppm 以下のものを用いることが好ましい。

【選択図】図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 9 6 8 3 7
受付番号	5 0 3 0 1 3 7 2 7 1 3
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 8 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 8月20日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 2 9 6 8 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 9 0 1 4 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 1 丁目 4 番 2 号

氏 名

信越半導体株式会社